SYNTHESEN

aus der Reihe der

Hydratropa- und Hydrozimtsäure

(Constitution des Curcumons)

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde,
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät
der Universität Basel

von

STEPHAN GADIENT
aus Mastrils (Graubünden)

MULHOUSE
Société Alsacienne d'Edition „Alsatia"
1924

SYNTHESEN

aus der Reihe der

Hydratropa- und Hydrozimtsäure

(Constitution des Curcumons)

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde,
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät
der Universität Basel

von

STEPHAN GADIENT
aus Mastrils (Graubünden)

MULHOUSE
Société Alsacienne d'Edition „Alsatia"
—
1924

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit
gewidmet.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr H. Rupe und Dr F. Fichter.

Basel, den 30. Juni 1922.

Prof. Dr H. Hassinger
Dekan.

Einleitung.

Im Jahre 1882 entdeckten Jackson und Menke (1) im Curcumaoel das Turmerol, einen Alkohol. Durch Oxydation mit Permanganat entstand daraus eine Säure von Sm. 34 — 35°, die sie Turmerinsäure nannten. Durch weitere Oxydation bildeten sich Terephtalsäure, Essigsäure und CO_2. Sie stellten das Casalz dieser Säure dar, für welches sie die Formel $Ca(C_{11}H_{13}O_2)_2.3H_2O$ fanden. Sm 100 — 110°. Das Turmerol, dem sie zuerst die Formel $C_{19}H_{28}O$ zuschrieben, führten sie über in das Turmerylchlorid $C_{19}H_{27}Cl$.

Cl. ber. = 12,21 %
gef. = 12,22 %

Das Turmerol musste eine doppelte Bindung enthalten, denn Jackson und Menke konnten Brom und Bromwasserstoff addieren.

Im Jahre 1884 stellten die zwei Autoren für das Turmerol die Formel

$$C_{13}H_{18}O$$

auf. 1889 entdeckten H. Schimmel & Co. das d-Phellandren im Curcumaoel.

---

(1) American chemical journal 4. 368,374.

Uebrige Literatur:

B. 5. 1102 Jvanov — Gajewsky.
B. 15. 1761 Jackson u. Menke.
B. 16 571 Jackson u. Menke.
B. 17. R. 332 Jackson u. Menke.
Am 18. 111 Jackson u. Warren.

Dies war ungefähr der Stand der wissenschaftlichen Arbeiten über Curcumaoel, als im Jahre 1904 C. Oesterlin auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe die weitere Untersuchung desselben aufnahm.

C. Oesterlin kochte das rohe Curcumaoel vorerst mit 10%iger Natronlauge zur Entfernung phenolartiger Körper. Nach dem Ausaethern erhielt er ein einigermassen konstant siedendes Oel, Sdp. 156 — 157° bei 12 mm. Er konnte Brom und Bromwasserstoff addieren. Aus dem Bromhydrat entstand durch Verseifung mit Kalilauge oder Pyridin ein Körper von der Formel

$$C_{15}H_{21}O$$

C. Oesterlin starb im Sommer 1904. Herr Prof. Rupe betraute Herrn Luksch (1) mit der Weiterführung der Arbeit. Luksch kochte gleiche Volumina Rohoel, Alkohol und 30%ige Natronlauge drei Stunden unter Rückfluss. Dabei wird das Curcumaoel aufgespalten und es entsteht ein Körper vom Sdp. 120° bei 10 mm und der Bruttoformel

$$C_{13}H_{18}O$$

Der Körper gab alle Reaktionen eines Ketons und wurde als Curcumon bezeichnet. Die Reinigung des-

(1) Inaugural-Dissertation, Wien 1906.

selben geschah über die Bisulfitverbindung. Von Derivaten sind zu nennen: Das Semicarbazon, das Oxim, das Hydrazon, das Phenylhydrazon und das p-Bromphenylhydrazon. Ferner wurden mehrere Kondensationsprodukte des Curcumons mit Aldehyden dargestellt.

Im Jahre 1910 versuchten Rupe und Steinbach (1) die Konstitution des Curcumons aufzuklären. Sie oxydierten dasselbe mit 4%-iger Permanganatlösung in der Kälte. Es entstand ein Körper von Sdp. 109° bei 11,5 mm. Dieser wurde leicht als p-Methylacetophenon erkannt mittels seines Semicarbazons. (Smp. 204 — 205°). Weiter entstanden bei dieser Oxydation Terephtalsäure und p-Acetylbenzoesäure von Smp. 205°.

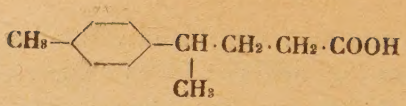
Durch Oxydation des Curcumons mit unterbromiger Säure erhielten Rupe und Steinbach eine Säure vom Sdp. 169 — 170° unter 11,5 mm Druck. Der Smp. war 33—34°. Die Analyse ergab die Bruttoformel

$$C_{12}H_{16}O_2$$

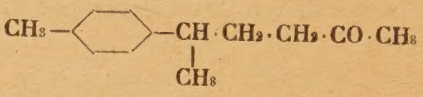
und ist also entstanden, indem die Gruppe $—CO.CH_3$ des Curcumons zur Carboxylgruppe oxydiert wurde. Die Säure wurde als Curcumasäure bezeichnet. Die Curcumasäure liefert durch Oxydation mit $KMnO_4$ ebenfalls das p-Methylacetophenon. Diese Tatsache und der Umstand, dass das Curcumon und die Säure optisch aktiv sind, lassen auf eine verzweigte Kette schliessen. Die mutmassliche Konstitution der Curcumasäure ist also:

---

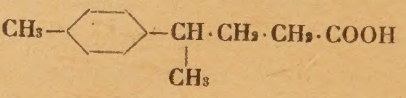
(1) B. 43. 3465.



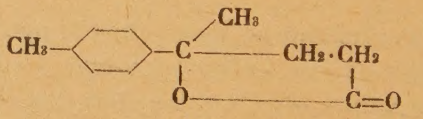
und die des Curcumons infolgedessen:



Rupe und Steinbach (1) führten nun die Synthese der γ-p-Tolyl-γ-methyl-n-buttersäure



aus. Diese ist in vielen Eigenschaften der Curcumasäure sehr ähnlich. Die Toluidinderivate haben zwar ganz verschiedene Schmelzpunkte. Das sagt zwar noch nichts, da ja Racemate und die optischen Antipoden, infolgedessen auch ihre Derivate, meist nicht gleiche Schmelzpunkte besitzen. Bei der Oxydation der Tolylmethylbuttersäure entsteht ebenfalls das p-Methylacetophenon, als Hauptprodukt aber ein Lacton von der Formel



Die Curcumasäure lieferte dieses Lacton nicht.

Rupe und Bürgin (2) führten nun die Synthese einer weitern, für die Konstitution der Curcumasäure in Betracht fallenden Säure aus, die der Tolylmethyläthylessigsäure:

---

(1) B. 44. 584.

(2) Inaugural-Dissertation Basel 1911.

Diese hat fast den gleichen Siedepunkt wie die Curcumasäure, nämlich 171° bei 13 mm. Sie wurde aber im Gegensatz zu letzterer nicht fest. Ein Vergleich ist in all diesen Fällen schwierig zu führen und ist eigentlich nur einwandfrei, wenn die synthetische Säure in die Antipoden gespalten werden könnte.

Im Jahre 1916 suchten Rupe und Tomi (1) weitere Oxydationsprodukte des Curcumaoels zu erhalten und zwar durch Ozonisieren. Tomi ozonisierte in Tetrachlorkohlenstoff und in Eisessig. Mit Tetrachlorkohlenstoff waren die Ausbeuten besser. Anderseits wurde auch Curcumon der Ozonisation unterworfen. In beiden Fällen erhielt Tomi die gleiche Säure, jedoch in besserer Ausbeute, wenn er vom Curcumaoel ausging. Zur Reinigung der Säure suchte er Salze darzustellen, aber nur mit Cu-acetat entstand ein ziemlich schwer lösliches Salz. Das Ca-Salz war nicht zum Kristallisieren zu bringen, selbst bei starkem Eindunsten. Die beste Reinigungsmethode war die über den Aethylester. Die Analysen dieses Esters ergaben:

I. C = 74.60 H = 8.92
II. C = 74.72 H = 8.82

Berechnet man daraus eine Bruttoformel, so stimmen die Resultate am besten auf

$$C_{12}H_{16}O_2$$

die

C = 75,0 und H = 8.3

verlangt.

---

(1) bisher unveröffentlicht.

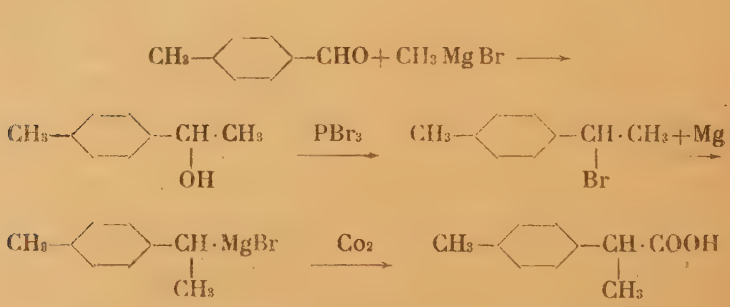
Die Analysen stimmten aber nie ganz genau.

Da diese Säure optisch aktiv ist, mithin eine verzweigte Kette hat und ferner zwei p-ständige Substituenten, wovon einer eine Methylgruppe, so glaubten die beiden Autoren ihr die Konstitution der p-Methylhydratropasäure zuerkennen zu müssen:

Es sei noch erwähnt, dass Tomi den Ester dieser Säure verseifte. Letztere hat einen Sdp. von 164—168° bei 8 mm (?) Druck. Nach langem Stehen wurde sie fest. Sie war also offenbar noch unrein.

Tomi ist dann zur Synthese der p-Methylhydratropasäure geschritten. Seine Versuche sollen nur kurz an Hand von Formeln skizziert werden.

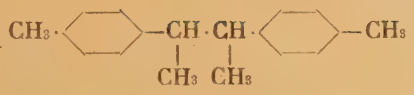
I. Versuch:



Bei der Einwirkung von Magnesium auf

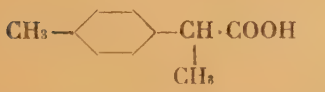
(1) B. 38, 702.

erhielt er jedoch



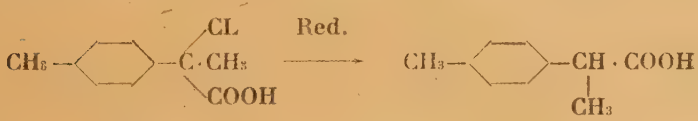
II. Versuch: nach Claisen (1) mit $CH_3-C_6H_4-COCH_3$, $NaNH_2$ und $CH_2 \cdot CL \cdot COOC_2H_5$, verlief negativ.

III. Versuch:



ebenfalls negativ.

IV. Versuch nach Spiegel (1).



Die Ausbeute an Cynhydrin war aber so schlecht, dass Tomi diese Synthese aufgegeben hat.

V. Versuch: nach Staudinger (2).

Die Nitrildarstellung ging bedeutend besser. Wegen Zeitmangel konnte Tomi aber die Arbeit nicht zu

---

(1) B. 14 235
(2) A. 380 289

Ende führen. So wurde ich mit der Weiterführung derselben betraut.

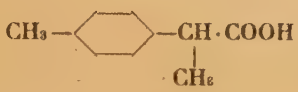
Meine erste Aufgabe war also die Synthese der p-Methylhydratropasäure. Diese war schon aus Cymol nach der Etardschen (1) Reaktion mit Chromylchlorid dargestellt. Doch die schlechten Ausbeuten und die widersprechenden Angaben veranlassten uns, andere Wege einzuschlagen.

---

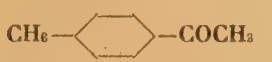
(1) Miller und Rohde B. 23 1076
Errera G. 21 80

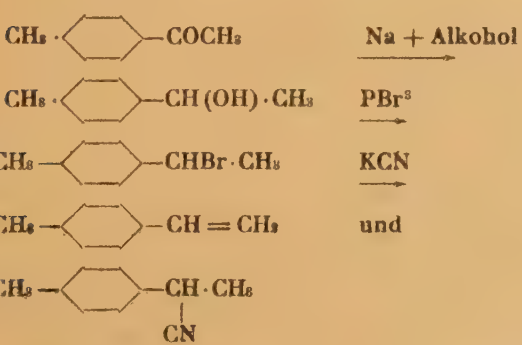
THEORETISCHER TEIL

I. Versuche zur Synthese der p-Methylhydratropasäure.



I. Versuch, ausgehend von





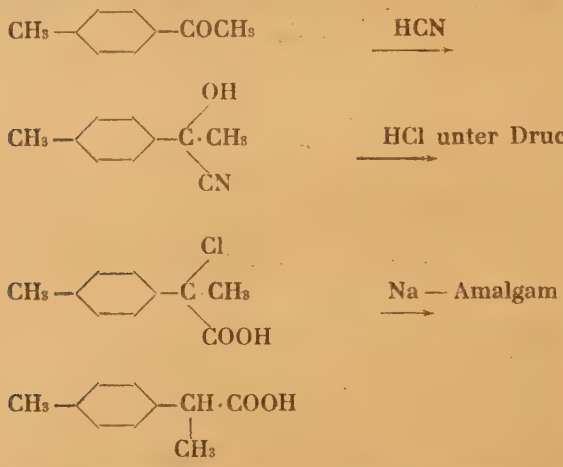
Aus dem Bromid ist beim Erwärmen mit Kaliumcyanid zum weitaus grössten Teil das p-Methylstyrol entstanden unter Abspaltung von Bromwasserstoff, währenddem das Nitril nur in minimaler Menge auftritt. Schon Thorpe (1) hat durch Behandeln von

(1) Z. 1871. 130

α - Phenyl - α - bromaethan mit alkoholischem Kali Styrol dargestellt.

Das Bromid wurde auch mit Magnesium zur Reaktion gebracht, indem wir dann mit Hilfe von CO_2 die Carboxylgruppe einführen wollten. Es entstand aber p-Ditolyl-Dimethylaethan, was eine Bestätigung des Versuches von Tomi ist.

II. Versuch nach Spiegel (1).



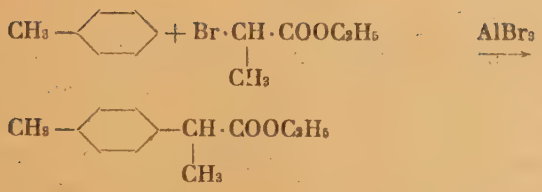
Der Chlorgehalt der gechlorten Säure stimmte nicht ganz mit der Theorie überein. Durch Reduktion mit Natriumamalgam entstand eine Säure von Smp. 111° statt 40°. Wir haben die Untersuchung der entstandenen Körper nicht weiter fortgeführt, es wird darüber später berichtet werden.

III. Versuch,

ausgehend von Toluol, α - Brompropionsäureester und Al Br_3 resp. Al Cl_3.

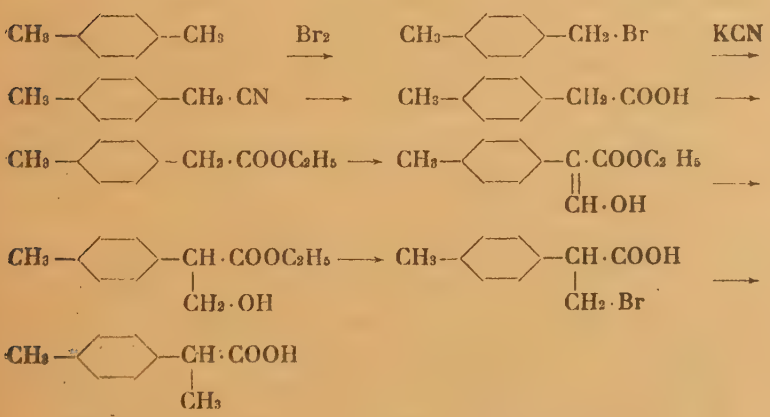
---

(1) B. 14. 235



Analoge Reaktionen waren schon angeführt worden von Rupe und Bürgin (1) und von E. Krüger (2). Die Analysen der erhaltenen Säure und ihrer Derivate stimmten auf die erwartete Formel. Hingegen ist die Säure flüssig, im Gegensatz zur p-Methylhydratropasäure, die ich dann aus p-Xylol darstellte. Durch Oxydation konnten wir dann finden, dass der neue Substituent in m-Stellung zur Methylgruppe eingetreten war.

IV. Versuch,
ausgehend von p-Xylol:

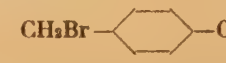


Dieser Weg ist etwas lang und umständlich, aber er führte schliesslich, nach Ueberwindung erheblicher

(1) J. Bürgin, Inaugural-Diss. Basel 1911
(2) E. Krüger, Inaug.-Diss. Göttingen 1902

Schwierigkeiten, zum Ziele. Die Bromierung von p-Xylol haben Radziszewsky und Wispek (1) und Schramm (2) durchgeführt. Die zwei ersten Autoren leiteten Bromdämpfe in siedendes p-Xylol. Schramm studierte den Einfluss des Lichtes auf die Substitution. Im Dunkeln erhielt er bei Einwirkung von Brom auf p-Xylol ein Bromxylol, im zerstreuten Tageslicht ein Gemisch von Bromxylol und Xylylbromid und im Sonnenlicht Xylylbromid:

In letzterem Versuch entstand neben Xylylbromid auch Xylylenbromid.



Dasselbe entstand auch bei der Anordnung von Radziszewsky und Wispek und zwar, wie wir durch Nachprüfen des Versuches fanden, in ziemlicher Menge. Darum wandten wir auf ein Mol p-Xylol nur ein Atom Brom an. Man erhält so unverändertes Xylol zurück und die Bildung von Dibromid wird auf ein Minimum beschränkt. Ein Quarzkolben ist bei der Bromierung einem gewöhnlichen Glaskolben vorzuziehen, weil dann sozusagen gar keine Verharzung stattfindet.

Die Umsetzung des Bromids mit Cyankalium verläuft nicht gerade glänzend. Wir sind mit den Ausbeuten nie über 65 % hinausgekommen. Bei der Trennung von Nitril und nicht umgesetztem Bromid destilliert man mit gewöhnlichem Wasserdampf, wobei Alkohol und Bromid zuerst übergehen. Das Bro-

(1) B. 15. 1744
B. 18. 1281
(2) B. 18. 1277

mid wird dabei allerdings verseift zu dem angenehm riechenden p-Methylbenzylalkohol. Dieser ist also für die Reaktion verloren, sofern man ihn nicht mit Phosphortribromid wieder umsetzen will. Die p-Methylphenylessigsäure ist leicht rein und in sehr guter Ausbeute aus dem Nitril zu erhalten. Es wird das dadurch erreicht, dass man das Verseifungsprodukt alkalisch ausäthert, die wässerige Lösung filtriert und dann fällt.

Grosse Schwierigkeiten verursachte uns die Isolierung der Oxymethylenverbindung. Wir arbeiteten nach einer Vorschrift von Wislicenus (1), die dieser für die nicht methylierte Oxymethylenverbindung gegeben hat. Anfänglich wurde immer Ameisensäure abgespalten und wir erhielten die p-Methylphenylessigsäure in grosser Menge zurück. Schliesslich fanden wir als Ursache dafür die Schwefelsäure, die von der Fällung her noch in Spuren anwesend war. Durch Behandeln der aetherischen Lösung mit Magnesiumoxyd wird die Gefahr dieser Abspaltung vermieden. Wie im experimentellen Teil angegeben ist, ist es ja gar nicht nötig, die Oxymethylenverbindung zu isolieren, wenn man mit Aluminiumamalgam in aetherischer Lösung reduziert.

Die Reduktion der Oxymethylenverbindung zum Ester der p-Methyltropasäure wurde nach einer Vorschrift von E. Müller (2) und von Braun (3) durchgeführt. Das hierzu nötige Al-Amalgam wurde nach H. Wislicenus und L. Kaufmann (4) dargestellt. Mül-

(1) B. 20. 2931 und
A. 291. 164
(2) B. 51. 252
(3) B. 53. 1409
(4) B. 28. 1325

ler und v. Braun geben eine Ausbeute an Rohprodukt von etwa 45 % an. Mc. Kenzie und J. K. Bood (1) behaupten, sie hätten nicht diese Ausbeute bekommen können. Nach unseren Erfahrungen ist sie 35 bis höchstens 40 %. Es ist wahrscheinlich, dass die Qualität des Al-Amalgams etwas ausmacht. Aus diesen Gründen suchten wir lange nach einer andern Reduktionsmethode.

Wir versuchten zuerst, eine wässerig-alkoholische Lösung -der Oxymethylenverbindung mit Na-Amalgam zu reduzieren. Da sich letzteres äusserst langsam löste, waren wir gezwungen, auf einem Wasserbad schwach zu erwärmen. Dabei wird aber die Oxymethylenverbindung zu einem grossen Teile verseift und es entsteht p-Methylphenylessigsäure.

Dann machten wir einige Versuche mit pyrophorem Nickel und Wasserstoff unter verschiedenen Bedingungen. Vorerst versuchten wir die Reduktion auf gewöhnliche Art, indem wir die Enolform der Oxymethylenverbindung in 70%-igem Alkohol lösten, die entsprechende Menge Nickelkatalysator hinzugaben und dann Wasserstoff einleiteten. Zuerst konnten wir eine regelmässige Wasserstoffaufnahme beobachten. Bald wurde diese aber geringer und hörte schliesslich ganz auf, nachdem ungefähr die Hälfte der berechneten Menge aufgenommen war. Zweifellos lagert sich in alkoholischer Lösung die Enolform um in die Aldehydform, welche von Nickel und Wasserstoff nicht reduziert zu werden scheint.

Um diese Umlagerung zu verhindern, wollten wir das Hydrierungsgefäss auf ca. 70—80° heizen und dann Wasserstoff einleiten. Wir benutzten eine Dreihalsflasche, die auf einem Wasserbad geheizt wurde.

---

(1) Soc. 115, 828

Sie wurde mit einem Rührwerk mit Quecksilberverschluss versehen. Die übrige Anordnung war so getroffen, dass man den gesamten, aus der graduierten Wasserstofflasche kommenden, sowie den unverbraucht durch das Hydrierungsgefäss gegangenen Wasserstoff volumetrisch bestimmen konnte. Aus der Differenz dieser zwei Daten erhält man den von der Substanz aufgenommenen Wasserstoff. Hier ging die Hydrierung am besten. Aber die Druckverhältnisse sind schwer zu regulieren, sodass einmal bei einem partiellen Vakuum das Quecksilber in die Dreihalsflasche gedrückt wurde und den Nickelkatalysator unwirksam machte, ein anderesmal aber zum Verschluss hinausgeschleudert wurde.

Bei einem dritten Versuch erhitzten wir die wässerig-alkoholische Lösung der Enolform in einer nicht zu dickwandigen Pulverflasche mittelst einer Heizschlange. Wir setzten den einzuleitenden Wasserstoff unter den Druck einer 2 m hohen Wassersäule. Sobald wir aber das Hydrierungsgefäss auf 60—70° erwärmt hatten, entwickelten die darin vorhandenen Alkoholdämpfe einen so grossen Gegendruck, dass es nicht mehr möglich war, Wasserstoff einzuführen. Das einzige positive Ergebnis bei diesen Versuchen ist das, dass die Enolform durch Nickel und Wasserstoff reduziert wird, dass sich diese aber in alkoholischer Lösung umlagert in die Aldoform und als solche auch bei der Isolierung des Reduktionsproduktes vorgefunden wird.

Schliesslich sei noch ein Versuch erwähnt, bei dem die Reduktion umgangen wird. W. Wislicenus (1) hat den gewöhnlichen Formylphenylessigester

(1) A. 424. 215, 221

unter verschiedenen Bedingungen mit Dimethylsulfat behandelt. Wenn er diese Methylierung in der Hitze und in 30%-iger KOH-Lösung vornahm, so gelangte er direkt zur *a*-Phenyl-propionsäure oder Hydratropasäure. Wislicenus gibt keine Ausbeute an. Wir erhielten nach dieser Methode aus 10 g Oxymethylenverbindung ca. 2 g eines in weiten Grenzen siedenden Produkts. Dasselbe wurde nicht weiter untersucht. So mussten wir denn zuletzt die Reduktion doch mit Al-Amalgam durchführen.

Inzwischen ist dieses methylierte und verseifte Produkt zum Teil fest geworden. Nach dem Abpressen auf Ton blieb eine schneeweise Substanz zurück, die in Sodalösung spielend leicht löslich, also eine Säure ist. Dieses besitzt den Smp. 83—84°. Es ist also nicht die erwartete p-Methylhydratropasäure mit dem Smp. 40,5° entstanden.

Einige Schwierigkeiten verursachte uns auch die Verseifung der reduzierten Oxymethylenverbindung. Mit conz. Salzsäure unter Druck bei 100° entstand eine gechlorte Säure vom Smp. = 111 — 112°, allerdings in schlechter Ausbeute. Es wird wahrscheinlich die p-Methyl-β-chlorhydratropasäure sein. Zu einer Chlorbestimmung reichte das Material nicht aus. Sehr gut geht die Verseifung mit Eisessig-Bromwasserstoff zu der gebromten Säure. Letzteres Reagens ist insofern von Vorteil, als die Verseifung und die Bromierung der Hydroxylgruppe im gleichen Versuche vor sich geht.

Die Reduktion der gebromten Säure zur p-Methylhydratropasäure geht sehr glatt mit Na-Amalgan.

II. Darstellung und Analyse der « Ozonsäure » (1) aus Curcumaoel.

Währenddem die Versuche zur Synthese der p-Methylhydratropasäure im Gange waren, ozonisierten wir gleichzeitig Curcumaoel. Es handelte sich darum, sehr reines Analysenmaterial der Ozonsäure herzustellen, um damit die Angaben von Tomi zu prüfen. Sofern die zwei Säuren in ihrer Bruttoformel übereingestimmt hätten, wäre es zu einem Vergleich ihrer Eigenschaften und ihrer Derivate gekommen. Dabei ist zu bedenken, dass die Ozonsäure optisch aktiv ist und dass viele physikalische Konstanten bei Racematen und optischen Antipoden meist verschieden sind. Ein Vergleich kann also nur durchgeführt werden, entweder durch oxydativen Abbau oder durch Spaltung des Racemats. Ein dritter Weg wäre die Racemisierung der optisch aktiven Säure. Zur Herstellung von Analysenmaterial wurde die Säure mehrmals verestert und wieder verseift. Durch sorgfältiges Fraktionieren im Vakum bekommt man eine sehr einheitliche Substanz. Als dieselbe nun analysiert wurde, stimmte sie nicht auf die Formel der p-Methylhydratropasäure $C_{10}H_{12}O_2$. Die Analyse wurde noch zweimal wiederholt, aber alle drei Verbrennungen stimmten gut überein und lieferten durch Berechnung eine Formel

$$C_{11}H_{14}O_2$$

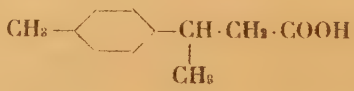
(1) Der Einfachheit halber erhält diese Säure die Bezeichnung, « Ozonsäure », bis ihre Konstitution aufgeklärt ist.

Der Unterschied zwischen $C_{10}H_{12}O_2$ und $C_{11}H_{14}O_2$ ist für C = 1,12 %, für H = 0,49 %, also gross genug, um mit Sicherheit durch Elementaranalyse die richtige Formel zu finden.

Ein Vergleich zwischen der p-Methylhydratropasäure und der Ozonsäure war nun nicht nötig. Wir wurden vor die Aufgabe gestellt, die Konstitution der Ozonsäure an Hand der Bruttoformel

$$C_{11}H_{14}O_2$$

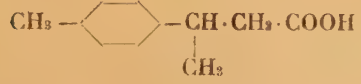
aufzustellen. Massgebend war, dass wie beim Curcumon und der Curcumasäure auch hier zwei Substituenten in p-Stellung vorhanden sind, wovon der eine eine Methylgruppe ist. Auf Grund dieser Tatsachen schien uns die Ozonsäure mit grosser Wahrscheinlichkeit die Konstitution der p-Methyl-β-Methylhydrozimtsäure zu besitzen.



Eventuell kommt auch noch die Aethyltolylessigsäure in Betracht:

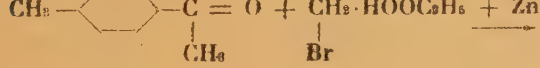
Diese beiden Säuren genügen der Anforderung, ein asymetrisches C-Atom zu besitzen.

III. Synthese der p-Methyl-β-Methylhydrozimtsäure.



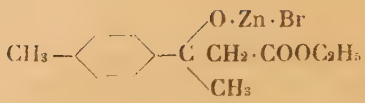
Die im Kern nicht methylierte Säure haben schon G. Schröter (1) und Rupe u. Busolt (2) dargestellt. Schröter ging aus von Jodessigsäureaethylester, Acetophenon und Magnesium. Rupe und Busolt arbeiteten mit Acetophenon, Zink und Bromessigester. Währenddem Schröter die β-Methylzimtsäure zum Teil oelig ausfiel, erhielten Rupe und Busolt beim Ansäuern der alkalischen Lösung dieselbe sofort fest. So arbeiteten wir denn auch mit Zink und Bromessigester. Letzterer und das p-Methylacetophenon wurden durch Destillation gut gereinigt. Auch das Benzol war vor der Verwendung mit Natrium und Alkohol behandelt worden zur Reduktion vorhandener, schwefelhaltiger Verbindungen. Trotz dieser Vorsichtsmassregeln war es nicht möglich, die von Busolt angegebene Ausbeute zu erhalten. Es wäre bei diesen Saytzeff-Reformatzky-Reaktionen interessant, zu untersuchen, was für einen Einfluss die Qualität des Zinks hat. Nach meinen Erfahrungen scheint chemisch reines Zink schlechter zu reagieren als gewöhnliches Werkzink. Die in diesem enthaltenen Verunreinigungen wirken wahrscheinlich als Katalysatoren.

Der Reaktionserfolg ist folgender:

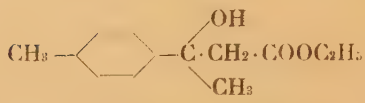


(1) B. 37, 1090; B. 40, 1593

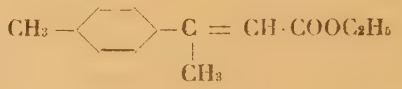
(2) Busolt, Inaug.-Diss., Göttingen 1909



verdünnte Säure



Bei der Destillation im Vakuum wird sehr glatt Wasser abgespalten und es entsteht der Ester der p-Methyl β-Methylzimtsäure.



Dieser war kein einheitliches Produkt, sondern ging bei der ersten Destillation in ziemlich grossen Grenzen über. Das rührt daher, dass das Keton nicht quantitativ reagiert hatte und durch einmalige Destillation nicht ganz vom Ester zu trennen war. Eine peinliche Trennung ist auch nicht nötig; denn wenn man nach der Verseifung mit alkoholischem Kali den Alkohol mit Wasserdampf abdestilliert, geht das p-Methylacetophenon auch mit, da es damit leicht flüchtig ist.

Die Reduktion der p-Methyl β-Methylzimtsäure zur zugehörigen, gesättigten Säure geht viel prompter mit pyrophorem Nickel und Wasserstoff als mit Na-Amalgam. Die Ausbeute lässt nichts zu wünschen übrig und vor allem weist bei ersterem Verfahren das Rohprodukt schon eine grosse Reinheit auf. Der Schmelzpunkt desselben ist 89°, umkristallisiert aus verdünntem Alkohol 91°.

Zusammenstellung der verschiedenen Säuren.

Aus dem Curcumaoel stellten wir mit Ozon eine Ozonsäure dar. Tomi fand dafür als wahrscheinliche Bruttoformel

$$C_{10}H_{12}O_2$$

Steinbach gelangte, indem er Curcumon mit Natriumhypobromit oxydierte, zur sogen. Curcumasäure und gibt dafür die Formel

$$C_{12}H_{16}O_2$$

Nun zeigen aber die zwei Säuren soviel Aehnlichkeit, dass man geneigt sein könnte, sie für identisch zu halten. Aus der untenstehenden Tabelle ersieht man, dass beispielsweise die Schmelzpunkte der zwei Säuren und auch ihrer Toluidinderivate fast genau übereinstimmen. Der Mischschmelzpunkt der Toluidide ist ebenfalls der gleiche.

Von synthetischen Säuren sind u. a. dargestellt worden:

1) Die p-Methylhydratropasäure. Diese fällt für die Konstitution der Ozonsäure wohl kaum mehr in Betracht.

2) Die p-Methylβ-Methylhydrozimtsäure. Von dieser ist zu sagen, dass ihr Schmelzpunkt sehr viel höher liegt, als der der Ozonsäure.

Die Siedepunkte der Ozonsäure und der p-Methyl-β-Methylhydrozimtsäure stimmen gut überein, ebenso diejenigen ihrer Ester. Auf die Darstellung eines Toluidids der letztern wurde verzichtet, da der Schmelzpunkt derselben sowieso verschieden sein wird von demjenigen des Ozonsäuretoluidids.

Die zwei Säuren wurden bei verschiedenen Temperaturen mit Kaliumpermanganat oxydiert. Der Zweck war, die beiden Körper abzubauen zu einem Produkt, das kein asymetrisches C-Atom mehr hat. Aus Curcumon und der Curcumasäure ist dabei Methylacetophenon entstanden. Auch bei unsern Versuchen ist der angenehme, erdbeerähnliche Geruch nach demselben immer sehr intensiv aufgetreten. Vom Keton bekamen wir aber nur sehr wenig, sodass wir, nachdem wir es in sein Semicarbazon übergeführt hatten, kaum einen Schmelzpunkt nehmen konnten. Der Smp. des aus der p-Methyl-β-methylhydrozimtsäure auf diese Weise dargestellten Semicarbazons war 202°. Zum Umkristallisieren reichte die kleine Menge nicht aus; aber es ist wohl kein Zweifel, dass hier p-Methylacetophenon entstanden ist. Hingegen bei der Ozonsäure ist es uns trotz einigen Versuchen nicht gelungen, das oben genannte Semicarbazon zu erhalten. Der Geruch nach dem Keton trat zwar auch hier auf; aber offenbar wird dasselbe leicht weiter oxydiert. Einmal bekamen wir auch hier soviel Semicarbazon, dass es zu einem Schmelzpunkt reichte. Es schmolz aber nicht bei 204°. Bei 230° fing die Substanz an zu sintern und verkohlte bei ca. 240—250°. Die Verkohlung rührt wahrscheinlich von den beigemengten Verunreinigungen her. Es wäre möglich, dass hier das p-Methylpropiophenon

vorgelegen hat. In diesem Falle wäre die Konstitution der Ozonsäure wahrscheinlich die der Tolylaethylessigsäure:

Diese wäre imstande, durch Oxydation obiges Keton zu liefern.

Durch Oxydation ist es uns also nicht gelungen, etwas Bestimmtes über die Konstitution der Ozonsäure zu erfahren. So bleibt also nichts andres übrig, als die Spaltung der synthetischen Säure in die optischen Antipoden. Rupe hat die bezügl. Versuche selber angesetzt und es soll darüber später berichtet werden.

Es wurden noch die Ca-Salze der Ozonsäure und der p-Methyl-β-methylhydrozimtsäure dargestellt. Beide stimmten auf die Formel:

$$(C_{11}H_{13}O_2)_2\ Ca$$

und enthalten kein Kristallwasser.

Rupe und Steinbach (1) haben einen Vergleich gezogen zwischen der Curcumasäure und der Turmerinsäure von Jackson u. Menke (2). Unsere Ozonsäure gleicht den beiden Säuren in vielen Eigenschaften. Der Schmelzpunkt der Turmerinsäure wird mit 34 bis 35° angegeben, ihre Formel durch

$$C_{11}H_{14}O_2$$

Diese zwei Daten stimmen ganz gut mit den betreffenden für Ozonsäure überein, währenddem Curcumasäure eine andere Zusammensetzung hat, nämlich:

$$C_{12}H_{16}O_2$$

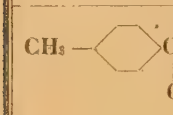
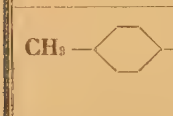
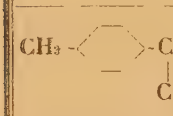
Die Ca-Salze der Curcuma- und Turmerinsäure enthalten 3 Mol Kristallwasser. Ozonsaures Ca besitzt kein solches.

---

(1) B. 43, 3468

(2) Procedings of the Americ. Academ. of arts and sciences 1883, 215

Es sei erwähnt, dass wir das Ca-Salz bei 50° getrocknet haben.

Säure oder Formel	Säure Smp.	Ester Sdp.	Toluidid Smp.	Säure Sdp
Curcumasäure (1)	33-34°		126°	168-170° 12 mm
Ozonsäure (1)	33°,5	133-135° 10 mm	125°	160-161° 9 mm
	40°,5	118° 10,5 mm	105°	155-156° 10,5 mm
	91°	140°,5 13 mm	—	164° 10 mm
	32°	—	—	173-174° 9 mm

(1) Hrn. Wiederkehr, der diese Arbeit fortführte, ist es inzwischen gelungen, die Curcuma- und die Ozonsäure umzukristallisieren und deren Identität festzustellen. Sm = 43°. Eine nochmalige Verbrennung der beiden Körper ergab die übereinstimmende Bruttoformel $C_{11}H_{14}O_2$

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Versuche zur Darstellung der p-Methylhydratropasäure.

1. *Aus p-Methylacetophenon.*

Das zu diesem Versuch nötige p-Methylacetophenon wurde aus Toluol und Acetylchlorid mit Aluminiumchlorid dargestellt. Das Acetylchlorid wird frisch destilliert, das Toluol über Natrium getrocknet und fraktioniert. Als Verdünnungsmittel eignet sich Schwefelkohlenstoff. Die Apparatur muss vollständig trocken sein. Die Reaktion wird nun wie folgt ausgeführt:

In einem Rundkolben von 750 ccm gibt man nacheinander 200 gr Schwefelkohlenstoff, 100 gr Toluol und 43 gr frisch dargestelltes Aluminiumchlorid. Der Rundkolben wird mit einem doppelten Aufsatz versehen. In die eine Oeffnung des letzteren wird ein Rückflusskühler eingesetzt, der mit einem Chlorcalciumrohr abgeschlossen ist. In die andere Oeffnung kommt ein Tropftrichter, in den man 50 gr Acetylchlorid hineingibt.

Nun lässt man das Acetylchlorid langsam in der Kälte zutropfen. Die Reaktion verläuft ziemlich heftig und der Schwefelkohlenstoff gerät bald zum Sieden. Man mässigt sie, indem man den Rundkolben

mit Eiswasser kühlt. Am nächsten Morgen wird der Kolben auf ein Wasserbad gesetzt und erwärmt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung beendet ist, was in etwa 3/4 Stunden der Fall ist. Dann lässt man völlig erkalten. Die nachfolgende Zersetzung der organischen Aluminiumverbindung haben wir sehr vorteilhaft auf folgende Weise vorgenommen:

Man nimmt einen drei Liter fassenden Rundkolben und füllt ihn zur Hälfte mit fein zerschlagenen, sauberen Eisstücken. Das Reaktionsgemisch wird nun langsam und portionenweise in den Kolben mit Eis gegossen, indem man letzteren jedesmal gut umschüttelt. Bei dieser Art der Zersetzung verharzt so gut wie nichts. Es bilden sich zwei Schichten. Die untere besteht aus Schwefelkohlenstoff, der die Hauptmenge des entstandenen Ketons enthält. War die Zersetzung durch das Eis nicht vollständig, so gibt man noch konz. Salzsäure hinzu. Die untere Schicht wird nun im Scheidetrichter abgelassen und nachher der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Der Rückstand ist rohes Keton, das noch etwas Toluol enthält. Die wässrige Schicht enthält nur noch wenig Keton und wird zur vollständigen Entfernung des letzteren zweimal mit Aether ausgeschüttelt und die aetherische Lösung mit dem Hauptprodukt vereinigt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Verjagen des Aethers wird der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Der Vorlauf besteht aus unverändertem Toluol, das in kleinem Ueberschuss vorhanden war. Dann folgt das Keton, das unter 11 mm Druck bei 100 bis 102° übergeht. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die sehr angenehm riecht.

Die Ausbeute ist befriedigend. Ausgehend von 50 gr Acetylchlorid erhielten wir 68 gr p-Methylacetophenon, entsprechend 80 % der Theorie.

Reduktion des p-Methylacetophenons zum Carbinol.

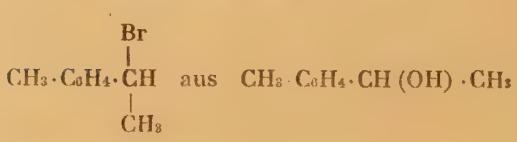
Die Reduktion der Ketogruppe zur sekundären Carbinolgruppe wurde mit Natrium und absolutem Alkohol durchgeführt. Zur Ausführung der Reaktion benutzt man zweckmässig einen Dreihalskolben, der 500 ccm fasst. In die Hauptöffnung desselben setzt man ein gut abschliessendes Rührwerk ein. In die eine seitliche Oeffnung kommt ein möglichst langer Kugelkühler, währenddem die andere nur lose mit einem Korkstopfen verschlossen wird. Die ganze Apparatur wird auf ein Wasserbad gestellt. Nun gibt man 25 gr p-Methylacetophenon in den Kolben und dann 250 gr absoluten Alkohol. Jetzt wird das Wasserbad angeheizt, bis der Alkohol ins Sieden kommt. Dann wird die Flamme gelöscht und das Rührwerk in Funktion gesetzt. Durch die eine seitliche Oeffnung des Dreihalskolbens gibt man nun langsam 25 gr metallisches Natrium in kleinen Stücken zu, indem man jedesmal den Kork schnell entfernt und sofort wieder verschliesst. Die Reaktion verläuft sehr heftig. Um eine gute Ausbeute zu erhalten, darf man sie aber nicht besänftigen, weil sonst die Reduktion nur bis zum betreffenden Pinakon führt.

Gegen Ende der Reaktion beginnt das Natriumaethylat auszufallen. Vielfach schwimmen noch Stücke unzersetzten Natriums auf der Oberfläche herum. Um sie zu entfernen, gibt man noch ein wenig Alkohol hinzu. Ist alles Natrium gelöst, so giesst man durch den Kühler langsam Wasser in die Reaktionsmasse, bis sich das Natriumaethylat gelöst hat. Man aethert nun einige Male aus und wäscht die Aetherlösung mit Wasser, um den Alkohol daraus zu entfernen. Man trocknet mit geglühtem Magnesiumsulfat, dampft den

Aether ab und destilliert das Carbinol im Vakuum. Es siedet bei 102—104° unter 11 mm Druck, und ist eine farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit. Die Siedepunkte des Ketons und des Carbinols liegen so nahe beieinander, dass wir anfänglich glaubten, wir hätten wieder das Keton vor uns. Das ursprüngliche Keton gibt aber mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, während das entstandene Produkt gar nicht mehr damit reagiert. Die Ausbeute an Carbinol betrug 16—17 gr, ausgehend von 25 gr Keton. Das sind 65—68 % der Theorie.

Das Carbinol trennt man besser vom Alkohol durch Wasserdampfdestillation. Es wird soviel Alkohol abgetrieben, bis eine Probe des Destillats mit Wasser verdünnt eine Trübung gibt. Der Rest des Alkohols wird dann durch Waschen der aetherischen Lösung mit Wasser entfernt. Auf diese Weise wurde eine Ausbeute von 73 % an Carbinol erzielt.

Darstellung des Bromids.



Dieses Bromid wurde nach einer Vorschrift von Rupe und Tomi (1) dargestellt, die diese für das nichtmethylierte Carbinol gegeben haben. Die Vorschrift wurde insofern abgeändert, als hier in aetherischer Verdünnung gearbeitet wurde. Die Reaktion verläuft sonst so heftig, dass ein grosser Teil des Produktes verharzt.

---

(1) Rupe und Tomi, B. 47, 3074

Der Versuch wurde folgendermassen ausgeführt:

Ein 300 ccm fassender Rundkolben wird mit einem zweihalsigen Aufsatz versehen. In die eine Oeffnung desselben setzt man einen Rückflusskühler ein, in die andere einen Tropftrichter, der oben mit Stopfen und eingesetzter Kapillare versehen ist.

Nun gibt man in den Kolben 18 gr Carbinol und verdünnt dasselbe mit 100 ccm Aether. In den Tropftrichter giesst man 20 gr Phosphortribromid und setzt dann den Stopfen mit Kapillare auf. Nun lässt man das Phosphortribromid langsam zutropfen. Nach dem völligen Erkalten giesst man das Produkt in Wasser. Das ausfallende gelbliche Oel geht in den Aether und wird mit Kaliumbikarbonatlösung gewaschen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium verdampft man den Aether und destilliert im Vakuum. Der Siedepunkt des rohen Produkts liegt zwischen 100—105° unter 13 mm Druck. Die Flüssigkeit ist beim Destillieren farblos, bekommt aber schnell einen Stich ins gelbliche. Eine merkliche Zersetzung dabei ist aber nicht zu beobachten. Ausbeute: 70 %.

Eine Halogenbestimmung lieferte aber nur 31,7 % Brom, statt 40,2 %.

Die Erklärung ist wahrscheinlich folgende:

Die Siedepunkte des Carbinols und des daraus hergestellten Bromids sind fast gleich. Bei der Bromierung ist ein kleiner Teil des Carbinols unverändert geblieben. Derselbe ist durch Destillation nicht vom Bromid zu trennen.

Es wurden später noch Versuche angesetzt mit einem grösseren Ueberschuss an Phosphortribromid. Sie führten hingegen zu keinem reinen Bromid.

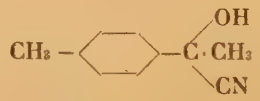
Versuche, das Brom im α-Tolyl α-Bromaethan durch die Carboxylgruppe zu ersetzen.

Trotzdem wir also kein reines Bromid hatten, versuchten wir die Carboxylgruppe einzuführen. Der erste Weg über die Magnesiumverbindung mit nachheriger Einleitung von Kohlendioxyd hatte von Anfang an keine grosse Aussicht auf Erfolg. Er wurde dennoch betreten, aber mit negativem Ergebnis.

Wir suchten nun, mit Cyankalium das Nitril darzustellen. Wie im theoretischen Teil angegeben, wurde aber Bromwasserstoff abgespalten, sodass hier auf experimentelle Angaben verzichtet wird.

2. *Aus p-Methylacetophenon mit Blausäure.*

Darstellung des Cyanhydrins des p-Methylacetophenons



Dieser Körper wurde im Wesentlichen nach einer Vorschrift von Staudinger (1) dargestellt, welche dieser für das nicht methylierte Cyanhydrin gegeben hat.

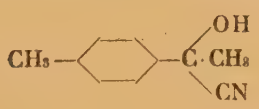
In einem Dreihalskolben gibt man 31 g. Cyankalium, gelöst in wenig Wasser und 27 g. p-Methylacetophenon, verdünnt mit 100 ccm Aether. In den Kolben setzt man einen Kühler, einen Tropftrichter und ein gut schliessendes Rührwerk ein. In den Tropftrichter gibt man 40 g. konz. Salzsäure. Der Kolben wird von aussen mit Eis gekühlt, das Rührwerk in Funktion gesetzt und die Salzsäure langsam zutropfen

(1) A. 380. 289

gelassen. Dann lässt man 1—2 Stunden stehen. Nun trennt man die aetherische, das Cyanhydrin enthaltende Schicht im Scheidetrichter und dunstet den Aether und die überflüssige Blausäure im Vakuum ab, ohne zu erhitzen. Das zurückbleibende Oel enthält, analog wie dasjenige von Staudinger, etwa 60 % Cyanhydrin, das aber eine Vakuumdestillation nicht verträgt. Der Rest ist Keton.

Zur Darstellung dieses Cyanhydrins haben wir auch Versuche mit wasserfreier Blausäure gemacht, indem wir diese auf das Keton einwirken liessen. In Kölbchen von 100 ccm gaben wir etwa 5—10 g. Keton und versetzten mit einem Ueberschuss von wasserfreier Blausäure. Die Kölbchen wurden zugestopft und dann 12—24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, d. h. solange, bis die Farbe des Reaktionsgemisches etwas bräunlich wurde. Wegen den Unannehmlichkeiten, die das Arbeiten mit wasserfreier Blausäure mit sich bringt, ist also die Methode von Staudinger vorzuziehen.

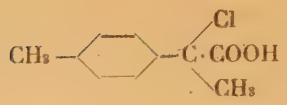
Verseifung des Cyanhydrins.



Hierzu wurde ein etwas modifiziertes Verfahren von Spiegel (1) benutzt. Spiegel verseifte das Acetophenon-cyanhydrin mit gesättigter Salzsäure bei 130°. Er bekam dabei die *α*-Chlorhydratropasäure.

---

(1) Spiegel B. 14. 1352



vom Smp. 88—89°. Für unsere, in p-Stellung methylierte Säure, die wir analog darstellten, fanden wir den Smp. = 113—114°. Die Ausbeute ist hingegen sehr schlecht, weil ein grosser Teil verharzt.

Etwas bessere Resultate erhielten wir, als wir die Verseifung bei 100° ausführten und dafür etwa 15—20 Stunden gehen liessen.

In eine dickwandige Flasche (Sektflasche) wird ein Glasstöpsel eingeschliffen. Darin gibt man 40 g. Cyanhydrin und versetzt mit 100 cm^3 konz. Salzsäure. Unter Kühlung von aussen wird nun noch gut getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet bis zur Sättigung. Nachher wird die Flasche für etwa 15 Stunden in ein grosses Wasserbad gestellt. Nach dieser Zeit hat sich eine Menge Salmiak abgeschieden und ein braunes Oel, die Säure. Zur Lösung dieser beiden Körper gibt man etwas Wasser zu und Aether. Man trennt im Scheidetrichter, indem man die wässerige Lösung nochmals ausaethert. Es hat sich bei dieser Verseifung noch ein dritter Körper ausgeschieden, der weder in Wasser noch in Aether löslich ist. Es handelt sich wahrscheinlich um das Oxazolderivat, welches (d. h. das nichtmethylierte) schon Staudinger (1) gefunden hat. Es wurde bis jetzt nicht näher untersucht. Von diesem Körper wurde der Aetherauszug durch Filtration getrennt. Letzteren bringt man in eine Flasche und versetzt mit überschüssiger, mässig conz. Sodalösung. Das Ganze wird auf der Schüttelmaschine 2—3 Stunden geschüttelt. Dann werden im

(1) Staudinger t. c.

Scheidetrichter die zwei Schichten getrennt. Die aetherische Schicht enthält unverändertes Keton, das wieder zurückgewonnen werden kann. Die wässerige Lösung ist das Na-Salz der neuen Säure. Man versetzt sie mit Eisstücken und portionenweise mit Salzsäure. Es fällt ein hellgelbes Oel aus, das aber gleich kristallinisch erstarrt. Aus Ligroin umkristallisiert, hat die Säure einen Smp. 113—114°.

Die Halogenbestimmung ergab 15,21 % Cl, statt 17,87 %. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Ligroin stieg der Chlorgehalt nicht. Offenbar ist die gechlorte Säure noch gemischt mit ein wenig Oxysäure, die sich mit HCl nicht ganz umgesetzt hat.

Reduktion der gechlorten Säure aus dem Cyanhydrin.

Wir führten diese Reduktion mit Na-Amalgan durch. 5 g. der gechlorten Säure werden in Soda gelöst. Dann gibt man 30 g. 4 %-iges Natriumamalgam hinzu und erhält durch ein langsam laufendes Rührwerk die Flüssigkeit in gleichmässiger Bewegung. Hat sich alles Na-Amalgam zersetzt, so gibt man weitere 30 g. hinzu und schliesslich noch 20 g. Man giesst nun vom Quecksilber ab und fällt die Säure mit Phosphorsäure, nachdem vorher von Unreinigkeiten abfiltriert wurde. Sie fällt oelig aus, kristallisiert aber beim Abkühlen. Der Schmelzpunkt des rohen Produktes liegt bei 105°, umkristallisiert aus Benzol steigt er auf 111°.

Wir prüften nun die neue Säure auf Halogen. Dasselbe war nur in Spuren, bei andern Versuchen überhaupt nicht mehr nachzuweisen.

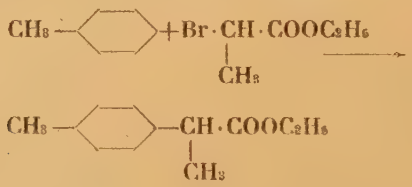
Kaliumpermanganat wurde nicht entfärbt, also ist die Säure gesättigt.

Wir versuchten zwecks besserer Reinigung die Säure im Vakuum zu destillieren. Ein Teil ging bei 160—170° über bei 9 mm Druck. Sehr schnell trat aber Zersetzung ein. Dieser Umstand und vor allem der hohe Schmelzpunkt besagen, dass nicht die theoretisch zu erwartende p-Methylhydratropasäure entstanden ist.

3. *Aus Toluol mit α-Brompropionsäureester.*

Rupe und Bürgin (1) haben auf diese Weise die Paratolyldimethylessigsäure dargestellt, indem sie Bromisobuttersäureaethylester auf Toluol einwirken liessen.

Analog wollten wir nun die p-Methylhydratropasäure darstellen, indem wir α-Brompropionsäureester mit Toluol zusammen brachten. Den Verlauf der Reaktion stellten wir uns vor, wie folgt:



Für die Gewinnung des α-Brompropionsäureesters hat Zelinsky (2) eine bequeme Methode angegeben. Als Kondensationsmittel benutzte ich wasserfreies $AlCl_3$, $AlBr_3$ und $FeCl_3$. $FeCl_3$ wirkte gar nicht, währenddem $AlCl_3$ etwas bessere Ausbeuten lieferte als $AlBr_3$.

Zur Ausführung der Reaktion verwendet man frisch dargestelltes $AlCl_3$, frisch destillierten Brompro-

(1) James Bürgin, Inaug.-Dissertation 1911, Basel.
(1) B. 20, 2026

pionsäureaethylester und über Na destilliertes und von Methylthiophen befreites Toluol. In einem 500 ccm fassenden Rundkolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter gibt man 45 gr. $AlCl_3$ und überschichtet letzteres mit 120 gr. Toluol. In den Tropftrichter giesst man 30 gr Brompropionsäureaethylester und verschliesst mit einem Gummistopfen, in dem sich eine Kapillare befindet. In den Kühler wird ein $CaCl_2$-rohr eingesetzt. Nun lässt man einige Tropfen des Esters zum Toluol zufliessen und erwärmt dasselbe auf einem Babotrichter zum schwachen Sieden. Dann beginnt auch die Bromwasserstoffentwicklung. Man lässt nun den Ester langsam zutropfen, indem man fortwährend das Reaktionsgemisch unter schwachem Sieden hält. Nimmt man die Flamme weg, so hört die Bromwasserstoffentwicklung bald auf. Nachdem der Ester völlig zugetropft ist, erwärmt man das Reaktionsgemisch, bis die Bromwasserstoffentwicklung aufhört, was in 3—4 Stunden der Fall ist. Der entstandene Ester wird dabei zum Teil zur Säure verseift.

Die erhaltene Säure wurde fraktioniert. Der Siedepunkt der reinen Verbindung ist 161—163° bei 10 mm Druck.

Zur Analyse wurde der Aethylester dargestellt. Der Siedepunkt des reinen Esters liegt bei 121 bis 122° unter 10 mm Druck.

Die Analyse lieferte folgende Zusammensetzung:

0,2504 g. Substanz gaben = 0,6877 g. CO_2
= 0,1853 g. H_2O

$C_{12}H_{16}O_2$ Berechnet: C = 75,00% H = 8.33%
Gefunden: C = 74,93% H = 8.32%

Die Ausbeute an Säure nach dieser Methode beträgt nur ca. 15%.

Der Ester wurde nun wieder verseift und die entstandene Säure im Vakuum destilliert. Trotz sorgfältigem Fraktionieren wurde aber die Säure nicht fest. Sie war aber rein, was aus der Elementaranalyse hervorging:

Analyse:

Ber. auf $C_{10}H_{12}O_2$ C = 73,17 % H_2 = 7,32 %
Gef: C = 73,03 % H_2 = 7,29 %
Subst. = 0,1720, CO_2 = 0,4604, H_2O = 0,1120

Zur besseren Charakterisierung und zum Vergleich mit der « Ozonsäure » stellten wir das Säurechlorid und daraus das Toluidid dar.

7,5 gr der Säure werden in einem Rundkölbchen mit 50 gr frisch destilliertem Thionylchlorid versetzt. Nach einiger Zeit setzt die Reaktion ein und es entweichen Dämpfe von HCl und SO_2. Man lässt über Nacht stehen und erwärmt am Morgen den Kolbeninhalt auf dem Wasserbad etwa ½ Stunde zum schwachen Sieden, wobei man einen Rückflusskühler mit $CaCl_2$-rohr aufsetzt. Nach dem Erkalten wird das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum bei niedriger Temperatur abgedunstet und dann das Säurechlorid destilliert. Letzteres hat einen Sdp. = 112—117° unter 10,5 mm Druck. Die Ausbeute entspricht fast der Theorie. Mit Hilfe dieses Säurechlorids wurde nun das Toluidinderivat hergestellt. 3 gr reines p-Toluidin löst man in absolutem Aether. Unter guter Eiskühlung gibt man ein gr. des Säurechlorids langsam zu. Unter heftiger Reaktion fallen das Toluidid und das Toluidinchlorhydrat aus. Ersteres löst sich sofort im Aether. Mit verdünnter kalter Salzsäure (1 : 3) wird das überschüssige Toluidin herausgeschafft und die aetherische Lösung zuletzt noch mit Wasser gewaschen. Man trennt im Scheidetrich-

ter, lässt den Aether verdunsten und nimmt mit Alkohol auf. Dann versetzt man mit wenig Wasser bis fast zur Trübung. Nach einigem Stehen kristallisiert das Toluidid in schönen, weissen Nadeln aus. Es besitzt einen Smp. = 95—96°.

Analyse:

Ber.: N_2 = 5,53 %

Gef.: N_2 = 5,56 %

Subst. = 0,1935, N_2 = 9,45 ccm, t = 16°, b 746 mm

Konstitutionsbestimmung der Säure aus Toluol und Brompropionsäureester.

Leider stand uns für diesen Versuch nur wenig Material mehr zur Verfügung; aber die Konstitutionsbestimmung ist in diesem Falle einfach. Der neue Substituent kann nicht in p-Stellung zur Methylgruppe getreten sein; denn sonst müssten die entstandene Säure und ihre Derivate identisch sein mit der Methylhydratropasäure und ihren Derivaten, die aus p-Xylol dargestellt wurden. Die zwei Säuren und ihre Toluidide weisen viel zu grosse Unterschiede auf. Der Eintritt der neuen Gruppe kann also nur in meta-, eventl. noch in ortho-Stellung zur Methylgruppe erfolgt sein.

Der kleine Rest der Säure wurde in Soda gelöst, auf dem Wasserbad erwärmt und Permanganat zugegeben, bis dasselbe nicht mehr entfärbt wurde. Nach dem Zerstören des überschüssigen $KMnO_4$ wurde abfiltriert, etwas eingedampft und mit Salzsäure gefällt. Der entstandene Niederschlag kann entweder Phtalsäure oder Isophtalsäure sein. Erstere schmilzt bei 203°, bei langsamem Erhitzen aber viel tiefer infolge Abspaltung von H_2O und Bildung des

Anhydrids. Für die Isophtalsäure ist in der Literatur ein Smp. = 348,5° angegeben. Wir erhitzten nun im gewöhnlichen Schmelzpunktsbestimmungsapparat mit H_2SO_4 als Heizflüssigkeit. Bei 260° hatte sich die Substanz noch gar nicht verändert. Einen zweiten Schmelzpunkt nahmen wir mit Kaliumbisulfat. Die Substanz begann bei 320° zu sintern und bei 340—342° schmolz sie unter teilweiser Zersetzung. Es ist zu berücksichtigen, dass die Säure nicht umkristallisiert war. Trotzdem herrscht kein Zweifel, dass hier Isophtalsäure entstanden ist und wir es also mit der m-Methylhydratropasäure zu tun hatten.

4. *Aus p-Xylol.*

Die Bromierung von p-Xylol.

I. Versuch.

Die Bromierung geht unter dem Einfluss des ultravioletten Lichtes sehr glatt vonstatten. Zuerst verwendete ich zur Bestrahlung eine elektrische Bogenlampe; noch vorteilhafter ist das Sonnenlicht. Ein Quarzkolben liefert bessere Ausbeuten wie ein gewöhnlicher Glaskolben, und vor allem verharzt darin während der Reaktion so gut wie nichts.

Ein Quarzkolben von 300 cm^3 wird mit 75 gr chemisch-reinem p-Xylol beschickt. Er wird versehen mit einem doppelten Aufsatz. In die schräge Oeffnung desselben setzt man einen Kühler, in die senkrechte einen Tropftrichter. In diesen gibt man 113 gr Brom und schliesst oben mit Stopfen und Kapillare. Nun wird der Quarzkolben auf einem Drahtnetz an-

geheizt, bis das p-Xylol ins schwache Sieden kommt. Dann stellt man die Flamme klein und lässt tropfenweise das Brom zufliessen. Dasselbe entfärbt sich unter heftiger Reaktion momentan und alsbald beginnt die Bromwasserstoffentwicklung. Nachdem etwa die Hälfte des angewendeten Broms zugetropft ist, färbt sich das Reaktionsgemisch etwas bräunlich. Gleichzeitig setzen sich im Kolbenhals weisse Kristalle an, ein Zeichen, dass jetzt neben Xylylbromid auch Xylylenbromid

entsteht.

Bei der Isolierung erhielten wir einen kleinen Vorlauf von unverändertem Xylol, eine Hauptfraktion von Xylylbromid und als Kolbenrückstand eine ansehnliche Menge Xylylenbromid. Das letztere ist ein weisser, kristallinischer Körper. Der Schmelzpunkt des rohen Produktes war 136° (in der Lit. angegeben mit 143°).

II. Versuch.

Um die Bildung des Xylylenbromids zu verhindern, wendeten wir auf 75 gr Xylol nur 60 gr Brom an, also gut die Hälfte der theoretischen Menge. Die ganze weitere Versuchsanordnung war sonst genau gleich. Ganz zu vermeiden war die Bildung des Dibromids auch so nicht; aber dasselbe bildete sich nur in ganz geringer Menge.

Wenn alles Brom zugetropft ist, erhitzt man noch kurze Zeit zur Vertreibung des Bromwasserstoffs. Sobald der Kolbeninhalt völlig erkaltet ist, gibt man ein wenig feste, wasserfreie Soda dazu, um

die noch vorhandene Säure zu neutralisieren. Nun filtriert man die Flüssigkeit durch ein Faltenfilter direkt in einen Destillationskolben und spühlt noch zweimal mit wenig Aether aus. Der Aether wird auf dem Wasserbad abgedampft und der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen.

Hierbei ergibt sich ein ziemlich grosser Vorlauf von unverändertem p-Xylol, das aber so rein ist, dass es ohne weiteres wieder zur Bromierung benutzt werden kann. Die Vorlage muss durch Eis und Wasser gut gekühlt werden, sonst geht ein grosser Teil des kostbaren Materials verloren. Nachdem man die Vorlage gewechselt hat, destilliert man das Xylylbromid ebenfalls unter Kühlung der Vorlage. Es erstarrt darin zu wunderschönen langen Nadeln. (Das Kühlrohr des Kolbens darf nicht zu stark gekühlt werden, weil sonst das Bromid dort schon erstarrt.)

Folgende Tabelle veranschaulicht die Temperatur- und Druckverhältnisse:

ta	ti	mm	Bemerkungen
70— 90°	40— 45°	15	Vorlauf von 37 gr. p-Xylol ausgehend von 75 gr.
110—131°	97—108°	10	42 g. Xylylbromid
160—172°	140—150°		ganz wenig Xylylenbromid

Das Xylylbromid kann sehr gut umkristallisiert werden aus Alkohol. Das rohe Produkt zeigte einen Smp. = 37°, was mit den Angaben in der Literatur stimmt. Zieht man das unveränderte p-Xylol in Betracht, so kommt man auf eine Ausbeute von 70 bis 75 %.

Das Xylyl- und Xylylenbromid greift die Schleimhäute der Nase und der Augen heftig an. Es ist beim Arbeiten damit Vorsicht geboten.

Darstellung de Nitrils.

Das Xylylbromid setzten wir mit Kaliumcyanid um. Auf ein Mol Bromid wendeten wir ca. $1\frac{1}{2}$ Mol KCN an. Zur Ausführung des Versuches benutzten wir einen Rundkolben von 500 ccm Inhalt. Er wird versehen mit Kühler und Tropftrichter. In den Kolben gibt man 30 gr Cyankalium, gelöst in möglichst wenig Wasser. In den Tropftrichter giesst man 62 gr Bromid und 140 ccm Alkohol. Die Cyankalilösung wird nun auf dem Wasserbad erwärmt und nachher das Bromid zutropfen gelassen. Bald beginnt die Trennung in zwei Schichten und die Abscheidung von Bromkalium. Man erwärmt, nachdem alles Bromid zugetropft ist, noch etwa 4 Stunden zum gelinden Sieden und lässt dann über Nacht stehen.

Die Isolierung des Nitrils ist nicht ganz einfach. Am vorteilhaftesten geht die Trennung der verschiedenen Produkte durch Wasserdampfdestillation. Sobald bei dieser Operation die Hauptmenge des Alkohols abgeblasen ist, erscheinen im Kühlrohr Oeltröpfchen. Die Vermutung, es sei unzersetztes Bromid, bestätigte sich nicht. Das Produkt riecht im Gegensatz zum Xylylbromid sehr angenehm. Dieser Umstand und der Siedepunkt weisen darauf hin, dass das Bromid verseift wurde zum p-Methylbenzylalkohol.

Das Nitril ist mit gewöhnlichem Wasserdampf fast nicht flüchtig. Man kann es nun ausäthern, oder um es reiner zu bekommen, mit überhitztem Wasserdampf von 180° destillieren. Die ätherische Lösung des Nitrils wird mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet, nachher der Aether abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Das Nitril ist eine farblose Flüssigkeit und hat einen Sdp. = 121—124° unter 13 mm Druck. Die Ausbeute schwankt zwischen 60—65 %, wenn man das zum Alkohol verseifte Bromid nicht in Rechnung zieht.

Verseifung des Nitrils zur p-Methylphenylessigsäure.

Die Verseifung wurde zuerst mit Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und mit wässriger Kalilauge versucht. Sie ging entweder nicht oder lieferte schlechte Ausbeute an Säure. Schliesslich wandten wir alkoholisches Kali an und hatten damit vorzüglichen Erfolg.

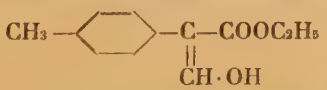
In einen Schottkolben gibt man 58 gr. Nitril (ein Mol) und 60 gr KOH (2½ Mol), gelöst in 30 ccm Wasser. Nun giesst man etwa 120 ccm 95 %-igen Alkohol zu, wobei sich der grösste Teil des Nitrils löst. Der Kolben wird unter Rückfluss 12—15 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrt der ganze Kolbeninhalt. Man löst das Kaliumsalz in wenig Wasser auf und bläst den Alkohol mittels Wasserdampf ab. Der kleine Anteil nicht verseiften Nitrils wird mit Aether aufgenommen. Nach dem Trennen im Scheidetrichter wird der alkalische Teil fil-

triert, mit sauberen Eisstücken zersetzt und mit Salzsäure gefällt. Die Säure fällt als gelbes Oel aus, das nach kurzer Zeit kristallinisch erstarrt. Eine auf Ton gestrichene Probe des rohen Produktes zeigte den Smp. = 86°, umkristallisiert 89—90°. Die Ausbeute ist 90—95 %.

Veresterung der p-Methylphenylessigsäure.

80 gr Säure wurden in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung wird von aussen durch Eis gekühlt. Nun leitet man durch konz. Schwefelsäure gut getrocknetes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung ein. Man lässt 24 Stunden stehen. Dann giesst man das Reaktionsgemisch portionenweise in einen grösseren Rundkolben, der saubere Eisstücke enthält. Es scheidet sich ein Oel ab, das mit Aether aufgenommen und im Scheidetrichter getrennt wird. Den Aetherauszug wäscht man mit Sodalösung, um unveränderte Säure daraus zu entfernen. Nach dem Trocknen mit Chlorkalzium und Verjagen des Aethers wird der Ester im Vakuum destilliert. Er ist eine wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp. 122—123° unter 10 mm Druck. Die Ausbeute ist fast die theoretische.

Darstellung der Oxymethylenverbindung des p-Methylphenylessigsäureesters.



Zu 10 gr gekörntem und mit 400 ccm absolutem Aether überschichteten Na gibt man ein Gemisch von

38 gr Ameisensäureäthylester und 72 gr p-Methylphenylessigsäureester. Der zu diesem Versuch verwendete Erlenmeyer wird mit Gummistopfen und Chlorcalciumrohr versehen. Die Reaktion wird bald so heftig, dass der Aether ins Sieden gerät und man kühlen muss. Man lässt das Reaktionsgemisch einen Tag lang stehen und versetzt es dann mit Eiswasser. Dabei geht das Na-Salz der Oxymethylenverbindung in Lösung. Der wässerige Teil wird im Scheidetrichter abgelassen und mit verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung gefällt. Das ausfallende braune Oel wird zweimal mit Aether ausgezogen und letzterer mit Wasser und Magnesiumoxyd behandelt zur Entfernung der Schwefelsäure. Nach dem Trocknen mit $MgSO_4$ dampft man den Aether ab, wobei sich ein Teil der Enolform in die Aldoform umwandelt. Bei der Vakuumdestillation erhält man immer ein Gemisch der flüssigen Enol- und der festen Aldehydform. Das Rohprodukt destilliert bei 139—151° unter 14 mm Druck.

Die Enolform gibt in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ eine intensive Blaufärbung. Sie ist in Alkohol löslich. Die feste Form gibt diese beiden Reaktionen nicht. Schmelzpunkt der festen Form: 71—72°.

Will man die Enolform haben, so muss der Aether im Vakuum abgedampft werden. Oder man stellt das Cu-Salz dar und zerlegt es mit verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung. Die reine Enolform siedet bei 139—142° unter 9 mm Druck.

Analyse:

gr. Subst.: 0,2374 gr CO_2: 0,6082 gr H_2O: 0,1459
ber. für $C_{12}H_{14}O_3$ C = 69,87 % H_2 = 6,86 %
gef. C = 69,89 % H_2 = 6,86 %

Versuche zur Reduktion der Oxymethylenverbindung.

1. *Mit Nickelkatalysator.*

Da sich Oxymethylenverbindungen mit unserem Nickelkatalysator und Wasserstoff meist sehr gut reduzieren lassen, versuchten wir diese Methode auch hier. Es wurde aber nur die Hälfte des berechneten Wasserstoffs aufgenommen. Das rührt offenbar daher, dass sich die Enolform in Lösung in die Aldehydform umwandelt, welch letztere nicht reduziert wird. Ein weiterer Versuch, der gestattete, das Hydrierungsgefäss durch eine Dampfschlange auf ca. 60 bis 70° zu heizen, war auch von keinem richtigen Erfolg begleitet. Die Umlagerung in die Aldoform findet in Lösung auch bei dieser Temperatur statt. Bei diesen Versuchen erhielten wir also das Reduktionsprodukt, aber in unbefriedigender Ausbeute.

2. *Mit Natriumamalgam.*

Die Oxymethylenverbindung wurde in Alkohol gelöst, und dann Natriumamalgam, etwas Wasser und ein wenig Magnesiumsulfat zugegeben; letzteres, um das Alkali etwas abzustumpfen. Das Ganze wurde in einem Kolben unter Rückfluss schwach erwärmt. Nach beendigter Reaktion wurde der Alkohol zum Teil abgedampft, dann das Magnesiumhydroxyd mit verdünnter Salzsäure entfernt und die ätherische Lösung mit Soda ausgeschüttelt. Der Aether enthielt in geringer Menge das Reduktionsprodukt. In der Sodalösung fanden wir nach dem Ansäuern eine

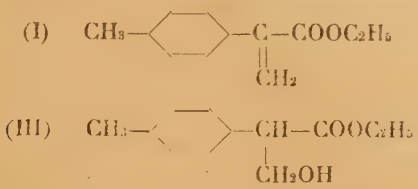
Säure vom Smp.: 87—88°. Es wurde also Ameisensäure abgespalten und es entstand unter Verseifung die p-Methylphenylessigsäure.

3. *Mit Aluminiumamalgam.*

Schliesslich mussten wir noch zu dieser Methode greifen. Will man die Oxymethylenverbindung mit Aluminiumamalgam reduzieren, so ist es gar nicht nötig, sie zu isolieren. Nachdem man das Na-Salz derselben mit Wasser ausgeschüttelt hat, fällt man in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure und aethert 2—3 Mal aus. Die ätherische Lösung wird mit MgO durchgeschüttelt zur Entfernung von Schwefelsäure und nachher mit geglühtem $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Abfiltrieren der Aetherlösung ist das Produkt direkt für die Reduktion verwendbar. Man gibt jetzt noch die vorgeschriebene Menge von frisch dargestelltem Al-Amalgam hinzu, setzt einen Rückflusskühler auf den Kolben und gibt nach und nach Wasser in kleinen Portionen hinzu. Die Reaktion beginnt alsbald, wobei der Aether in lebhaftes Sieden gerät. Nach beendigter Reduktion wird die aetherische Lösung vom Aluminiumhydroxydschlamm abfiltriert, getrocknet und der Aether abgedampft. Der Rückstand wird der Vakuumdestillation unterworfen.

ta	ti	mm	Bemerkungen
155	127	11	Fraktion I : 4 gr.
165	132	„	
165	132	„	Fraktion II : 4 gr.
178	156	„	
178	156	„	Fraktion III : 12 gr.
192	164	„	

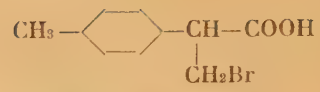
Die Fraktion I (127-132°) ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, Fraktion III dagegen (156—164° bei 11 mm) ganz dickflüssig. Offenbar hat eine partielle Wasserabspaltung stattgefunden, sodass wir im niedriger siedenden Teil p-Methylatropaester (I) vor uns hatten, im hochsiedenden p-Methyltropaester (III)



Die Verseifungsprodukte bestätigten die Richtigkeit dieser Annahme.

Versuche zur Verseifung der mit Al-Amalgam reduzierten Oxymethylenverbindung.

Wie wir fanden, eignete sich zur Verseifung vorzüglich Eisessig-Bromwasserstoff. In eine Flasche gibt man einen Volumteil des p-Methyltropaesters und zwei Volumteile Eisessig-Bromwasserstoff, bei 0° gesättigt. Die Flasche wird über Nacht in einem grossen Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnt man den Flascheninhalt mit Wasser, ätherт 2—3 Mal aus und wäscht den Aether mit Wasser. Nachher versetzt man mit Sodalösung und schüttelt das Ganze in einer Flasche 2—3 Stunden auf der Schüttelmaschine. Die Sodalösung wird im Scheidetrichter abgelassen und unter Kühlung mit Salzsäure gefällt. Die entstehende Säure ist bromhaltig und hat die Konstitution:

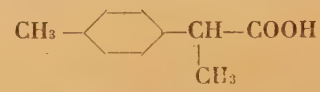


Smp. des rohen Produktes: 113°, umkristallisiert aus verdünntem Alkohol: 121°.

Brombestimmung:

ber.: 32,92 % Br
gef.: 33,04 % Br
Subst.: 0,1682 gr AgBr: 0,1310 gr

Reduktion der p-Methyl- β -Bromhydratropasäure zur p-Methylhydratropasäure.

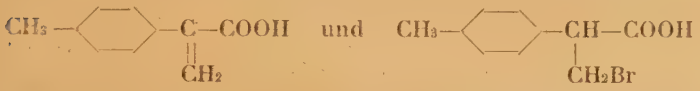


6 gr gebromte Säure wurden in Soda gelöst und unter Turbinieren nach und nach 150 gr Na-Amalgam hinzugegeben. Man trennt vom Quecksilber und filtriert die sodaalkalische Lösung. Unter Eiskühlung wird mit Salzsäure vorsichtig gefällt. Die Säure fällt kristallinisch aus. Smp. des rohen Produktes: 40,5°. Es gelang uns nicht, das Rohprodukt umzukristallisieren, da dasselbe in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, viel zu leicht löslich ist. Die einzige Reinigungsmethode ist die durch Vakuumdestillation. Nach zweimaliger Destillation im Anschützkolben ging sie bei 155—156° unter 10,5 mm Druck über.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

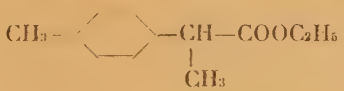
ber. für $C_{10}H_{12}O_2$ C: 73,14 % H_2: 7,31 %
gef. C: 72,97 % H_2: 7,27 %
Subst.: 0,1608 gr CO_2: 0,4301 gr H_2O: 0,1045 gr

Die niedriger siedenden Anteile der reduzierten Oxymethylenverbindung, die wir für p-Methylatropaester angesehen hatten, verseiften wir ebenfalls mit Eisessig-Bromwasserstoff. Es entstand ein halogenhaltiges Produkt, das aber einen Smp. von etwa 70° hatte statt 113°. Die Methylatropasäure hat sich also mit Bromwasserstoff nicht vollständig umgesetzt zu gebromter Säure und wir hatten ein Gemisch von:



Durch Reduktion musste ein einheitliches Produkt entstehen, nämlich die p-Methylhydratropasäure. Der Versuch bestätigte diese Annahme, denn der Schmelzpunkt des Reduktionsproduktes lag bei 40,5°.

Aethylester der p-Methylhydratropasäure.



5 gr Säure werden in 4 Mol absolutem Alkohol gelöst und unter Kühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach 24-stündigem Stehen der gut verkorkten Flasche versetzt man mit Eiswasser, äthert aus und trocknet die Aetherlösung mit Magnesiumsulfat. Der Ester ist eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruch und siedet bei 118° unter 10,5 mm Druck.

Analyse:

ber. für $C_{12}H_{16}O_2$: C = 74,95 % H_2 = 8,39 %

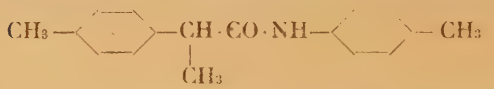
gef. : C = 74,90 % H_2 = 8,26 %

Subst.: 0,1395 gr CO_2: 0,3830 gr H_2O: 0,1030 gr

Chlorid der p-Methylhydratropasäure.

5 gr. destillierte Säure werden in ein kleines Rundkölbchen gebracht, mit 25 gr frisch destilliertem Thionylchlorid versetzt und das Kölbchen mit einem Chlorcalciumrohr abgeschlossen. Die Säure löst sich auf und es beginnt eine Gasentwicklung. Man lässt über Nacht stehen, und verdampft am andern Morgen das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum. Der Siedepunkt des Säurechlorids liegt bei 107—107,5° unter 10,5 mm Druck. Ausbeute: 4 gr, der Rest war verharzt.

p-Toluidid der p-Methylhydratropasäure.



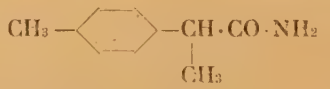
3 gr reines p-Toluidin werden in absolutem Aether gelöst und mit 1 gr Säurechlorid versetzt. Das entstehende Toluidid ist in Aether so schwer löslich, dass es abfiltriert werden musste. In Alkohol ist es noch schwerer löslich. Umkristallisiert aus Aether zeigte es einen Smp. von 105°.

Analyse:

ber.: $N_2 = 5{,}53\,\%$ Gef.: $N_2 = 5{,}66\,\%$

Subst.: 0,1192 gr b: 729 mm v: 6,00 ccm t: 13°

Amid der p-Methylhydratropasäure.



1 gr Säurechlorid lässt man zu mässig conz. überschüssiger Ammoniaklösung zutropfen. Unter

heftiger Reaktion fällt das Säureamid aus. Es wird abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Kreidige Kristalle vom Smp. 170—171°.

Analyse:

ber.: 8,64 % N_2 gef.: 8,73 % N_2

Subst.: 0,1420 gr b: 729 mm t: 14° v: 15,05 ccm

II. Ozonisation von Curcumaoel.

Rohcurcumaoel wird mit 10%-iger Natronlauge etwa drei Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt und nach dem Trennen und Trocknen der Vakuumdestillation unterworfen. Der Hauptbestandteil destilliert zwischen 150—160° unter 10 mm Druck.

Zur Ozonisation löst man 9 gr dieses so gereinigten Oeles in 80 ccm Tetrachlorkohlenstoff und leitet während 9 Stunden unter Eiskühlung Ozon ein. Dann giesst man in Wasser und erwärmt eine Stunde auf dem Wasserbad zur Zerstörung des Ozonids. Ein Teil des Curcumaoels hat sich in eine klebrige Masse verwandelt, die mit Sodalösung herausgespült wird. In die sodaalkalische Lösung wird Wasserdampf eingeleitet, um den Tetrachlorkohlenstoff zurückzugewinnen. Der Rückstand im Kolben wird ausgeaethert zur Entfernung der nicht sauren Bestandteile. Die wässrig alkalische Flüssigkeit wird etwas eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeaethert. Der neutrale Anteil, d. h. der Aetherauszug enthält kleine Mengen eines Körpers, der zwischen 150—160° unter 10 mm Druck destilliert. Er erweist sich als unverändertes Curcumaoel. Der saure Anteil entsteht in der Hauptsache. Nachdem also die Säure

mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gefällt wurde, äthert man sie aus und trocknet mit Magnesiumsulfat. Die Säure destillierte ohne Zersetzung zwischen 170—174° bei 12 mm. Zuerst war sie flüssig und zeigte einen Stich ins Gelbliche. Nach eintägigem Stehen kristallisierte sie ohne Abkühlung aus. Smp.: 33,5—34°.

Um die Säure in dieser Reinhalt zu erhalten, war es nötig, sie zu verestern und wieder zu verseifen. Die Verseifung geht sehr glatt mit alkoholischem Kali. Auf 1 Mol Ester nimmt man 2 Mol KOH, gelöst mit wenig Wasser und mit Alkohol versetzt bis zur Lösung. Nach einstündigem Kochen unter Rückfluss ist der Ester verseift.

Analyse der « Ozonsäure ».

Um ganz reines Analysenmaterial zu erhalten, wurden 9 gr der destillierten Säure auf Ton gestrichen zur Abtrennung der öligen Bestandteile. Auf dem Ton bleiben noch 5,6 gr schön weisser, kristalliner Säure zurück. Diese wurde in einem kleinen Anschützkolben der Vakuumdestillation unterworfen.

Sdp. der « Ozonsäure »: 160—161° bei 9 mm. Das Destillat erstarrte innerhalb 5 Minuten schön kristallinisch und zeigte einen Smp. von 33,5—34°.

Analyse:

ber. für $C_{10}H_{12}O_2$ $C = 73{,}14\%$ $H_2 = 7{,}37\%$

gef.

I. $C = 74{,}19\%$ $H_2 = 7{,}92\%$

Subst.: 0,2076 gr; $CO_2 = 0{,}5646$ gr; $H_2O = 0{,}1470$ gr

II. $C = 74{,}32\%$ $H_2 = 7{,}95\%$

Subst.: 0,2884 gr; $CO_2 = 0{,}7858$ gr; $H_2O = 0{,}2050$ gr

III. C = 74,37% H_2 = 7,97%
Subst.: 0,2422 gr; CO_2 = 0,6602 gr; H_2O = 0,1725 gr

Berechnet man aus diesen Zahlen eine Bruttoformel, so kommt man zu $C_{11}H_{14}O_2$, welche verlangt,

C = 74,26 % H_2 = 7,86 %

Aethylester der « Ozonsäure ».

40 gr der rohen Säure wurden mit 50 gr absolutem Alkohol versetzt und unter Kühlung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet bis zur Sättigung. Der Ester destilliert bei 133—135° unter 10 mm Druck. Er ist farblos und riecht sehr angenehm.

Analyse:

ber. für $C_{13}H_{18}O_2$ C = 75,73 % H_2 = 8,74 %
gef. C = 75,54 % H_2 = 8,77 %
Subst.: 0,2656 CO_2: 0,7354 H_2O: 0,2082

Das Säurechlorid der « Ozonsäure ».

4 gr « Ozonsäure » werden in einem kleinen Rundkolben mit 20 gr Thionylchlorid versetzt und durch ein Chlorcalciumrohr abgeschlossen. Schon in der Kälte beginnt die Entwicklung von HCl und SO_2. Ueber Nacht liessen wir stehen und erwärmten am andern Morgen noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad, indem wir einen Kühler mit $CaCl_2$-rohr aufsetzten. Nun giesst man das Reaktionsgemisch in einen kleinen Destillierkolben und spült mit wenig Aether nach. Aether und überschüssiges Thionylchlorid werden im Vakuum abgedampft, wobei man das Oelbad langsam bis auf 40° heizt. Dann folgt die Destillation des Säurechlorids, das unter 11,5 mm bei 129—131° siedet.

Toluidid der « Ozonsäure ».

Dieses wurde nach dem üblichen Verfahren aus p-Toluidin und dem Säurechlorid dargestellt. Es kann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden und bildet weisse, glänzende Blättchen. Auch die Analyse des Toluidids stimmt auf die Formel der Säure

$C_{11}H_{11}O_2$ Smp. = 125°

Analyse:

ber.: $N_2 = 5{,}24$ gef. $N_2 = 5{,}28$

Subst.: 0,2652 b: 744 mm t: 15° v: 12,3 ccm

Polarisation der « Ozonsäure ».

1,5096 gr ganz reine « Ozonsäure » wurden in 13,5864 gr. = 15,38 ccm (bei 17,5°) Benzol gelöst, sodass gerade eine 10%-ige Lösung entstand. Sie drehte im 1 dm Rohr im Na-Lichte 5,67° nach rechts; $d_{20} = 0{,}8865$

$[\alpha]_D^{20} = +63{,}96°$ $[\alpha]_D^{20} = 31°{,}15$ für Curcumasäure

Das Ca-Salz der « Ozonsäure ».

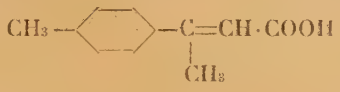
Zur Darstellung des Ca-Salzes wurden 3 gr « Ozonsäure » und 5 gr möglichst reine Kreide in einem Liter Wasser suspendiert und etwa 2—3 Stunden gekocht. Dann wurde abfiltriert und eingedampft, bis sich eine Kristallhaut abzusetzen begann. Das Ca-Salz kristallisiert äusserst langsam aus in knollr-

gen Aggregaten. Zur Reinigung wurden sie in warmem Wasser wieder gelöst und umkristallisiert. Das Salz wurde bei 50° getrocknet, wobei die Kristalle kreidig wurden. Eine Analyse ergab, dass kein Kristallwasser vorhanden ist. Das Salz stimmt auf die Formel $(C_{11}H_{13}O_2)_2$ Ca

Analyse:

ber.: Ca = 10,15 % gef.: Ca = 10,27 %
Subst.: 0,3090 CaO: 0,0444 gr

IV. Darstellung der p-Methyl-β-Methylzimmtsäure.



Die am Kern nicht methylierte Säure wurde u. a. von Rupe u. Busolt (1) dargestellt. Wir arbeiteten im wesentlichen nach dieser Vorschrift.

In einen Rundkolben von 500 ccm gibt man 25 gr p-Methylacetophenon, 40 gr Bromessigester, 120 ccm wasserfreies reines Benzol und 20 gr Zinkspähne. Das Zink wurde vorher mit verdünnter Bromwasserstoffsäure angeätzt. Nachdem man einen Kühler mit $CaCl_2$-rohr aufgesetzt hat, erwärmt man das Ganze bis zum Sieden. Die spontane Reaktion, die in solchen Fällen gewöhnlich sehr bald eintritt, wurde hier erst nach ein- bis zweistündigem Sieden beobachtet. Zudem war sie nicht sehr stark. Sobald das Reaktionsgemisch erkaltet ist, gibt man es in einen Scheidetrichter und zersetzt mit verdünnter Salzsäure. Der wässerige Teil wird abgelassen und die Benzollösung mit Wasser, verdünnter Soda und nochmals mit Was-

(1) Busolt, Inaugural-Dissertation Basel 1909.

ser gewaschen. Die Benzollösung wird mit Chlorcalcium getrocknet und nachher das Benzol auf dem Oelbade abdestilliert. Der Rückstand wird der Vakuumdestillation unterworfen.

Der reine Ester destilliert bei ca. 155° unter 10 mm Druck. Die Ausbeute war nie höher als 60 %.

Die Verseifung des Esters geht gut mit alkoholischem Kali. Auf 21 gr Ester nimmt man 10 gr KOH, gelöst in wenig Wasser und versetzt mit Alkohol bis zur Lösung. Ueber Nacht wird unter Rückfluss gekocht. Dann destilliert man den Alkohol und nicht umgesetztes Keton mit Wasserdampf ab, äthert alkalisch aus, filtriert und fällt die Säure unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure. Sie fällt sofort fest aus. Umkristallisiert aus verdünntem Alkohol erhält man schöne, weisse Nadeln, die bei 135° schmelzen. Auf diese Weise entstehen gar keine öligen Anteile:

Analyse:

ber. für $C_{11}H_{12}O_2$: C = 74,86 % H_2:6,86 %
gef. C = 74,94 % H_2: 6,99 %
Subst.: 0,3863 gr CO_2: 1,0612 gr H_2O: 0,2416 gr

Reduktion der p-Methyl - β - methylzimmtsäure zur p-Methyl - β - methylhydrozimmtsäure.

a) *Mit Na-Amalgam.*

10 gr p-Methyl-β-methylzimmtsäure wurden in verdünnter Sodalösung aufgelöst und bei einer Temperatur von ca. 50° unter häufigem Schütteln 4%-iges

Na-Amalgam portionenweise hinzugegeben. Bis die Säure vollständig reduziert ist, vergehen mehrere Tage. Ausserdem braucht man sehr viel Amalgam.

b) *Mit Nickelkatalysator und Wasserstoff.*

1) Vorerst versuchten wir die freie Säure in wässerig-alkoholischer Lösung zu hydrieren. Da die Säure in Wasser schwer löslich ist, mussten wir eine 80 %-ige alkoholische Lösung anwenden. Das könnte vielleicht der Grund sein, warum die Hydrierung nur langsam verlief und nicht ganz zu Ende geführt werden konnte.

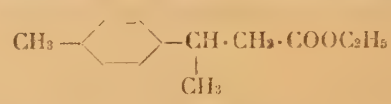
2) Beim zweiten Versuch neutralisierten wir 10 gr der Säure genau mit verdünnter reiner KOH-Lösung. Dann gaben wir 20 gr bei 370° reduzierten Nickelkatalysators hinzu und leiteten nun Wasserstoff ein. Theoretisch verlangen 10 gr Säure 1270 ccm Wasserstoff zur vollständigen Hydrierung. Der Versuch ergab eine Wasserstoffabsorption von 1250 ccm.

Das Kaliumsalz wird nun vom Nickelkatalysator abfiltriert und letzterer mit Wasser gewaschen. Unter Eiskühlung wird mit verdünnter Salzsäure gefällt. Das Rohprodukt ist schon fest, schneeweiss und hat einen Smp. von 89°. Umkristallisiert aus verdünntem Alkohol steigt derselbe auf 91—92°. Die reduzierte Säure ist in der Kälte vollkommen beständig gegen Permanganat. Sie ist im Vakuum unzersetzt destillierbar und hat einen Sdp. von 164° unter 10 mm Druck. Ausbeute: 9 gr.

Analyse:

ber. für $C_{11}H_{14}O_2$ C = 74,26 % H_2 = 7,86 %
gef. C = 74,22 % H_2 = 7,93 %
Subst.: 0,2222 gr CO_2: 0,6045 H_2O: 0,1575 gr

Aethylester
der p-Methyl-β-methylhydrozimmtsäure.

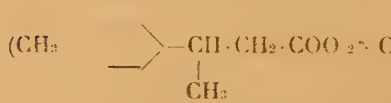


Dieser Ester wurde nach der gewöhnlichen Methode dargestellt, indem wir die Säure in einem Ueberschuss von 4—5 Mol absolutem Alkohol lösten und bis zur Sättigung trockenen Chlorwasserstoff einleiteten. Das Reaktionsgemisch wird 2—3 Male ausgeäthert, mit verdünnter Sodalösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach zweimaligem Destillieren hatte der Ester einen konstanten Siedepunkt von 140,5° unter 13 mm Druck. Er ist farblos und riecht angenehm.

Analyse:

ber.:	C = 75,73 %	H_2 = 8,74 %
gef.:	C = 75,63 %	H_2 = 8,67 %
Subst.: 0,1300 gr	CO_2: 0,3604 gr	H_2O: 0,1007 gr

Calciumsalz



Dieses Ca-Salz wurde ganz analog dargestellt wie dasjenige der « Ozonsäure ». Es kristallisiert schwer aus Wasser aus und sieht äusserlich dem « Ozonsauren » Ca ganz ähnlich. Nach dem Umkristallisieren wurde es mit reinem Aether gewaschen zur Entfernung evtl. anwesender Säure, weil diese in heissem

Wasser ein wenig löslich ist. Die Kristalle bekamen darauf ein glasiges Aussehen. Das Salz stimmt auf obige Formel und enthielt kein Kristallwasser.

Analyse:

ber.: Ca = 10,15 % gef.: Ca = 10,23 %
Subst.: 0,3522 gr CaO = 0,0504 gr

Zusammenstellung der Resultate.

1. Ausarbeitung einer Darstellungsmethode für p-Methylacetophenon mit 80 % Ausbeute.
2. m-Methylhydratropasäure, Ester und Toluidid.
3. Oxymethylenverbindung des p-Methylphenylessigsäureäthylesters. Dies wurde in zwei Formen gefunden.
4. Die Darstellungsmethoden für die Zwischenprodukte in der Reihe p-Xylol bis p-Methylphenylessigsäureaethylester wurden ausgearbeitet und verbessert.
5. Ueber p-Methylatropaester und p-Methyltropaester als Zwischenprodukte wurde die p-Methyl-β-bromhydratropasäure dargestellt.
6. Es wurde ein Verseifungsverfahren mit guter Ausbeute gefunden für die reduzierte Oxymethylenverbindung.
7. Neue Synthese der p-Methylhydratropasäure, sowie Aethylester, Säurechlorid, Toluidid und Amid derselben.

8. Aus dem Curcumaoel wurde eine « Ozonsäure » isoliert und deren Bruttoformel ermittelt. Es wurden der Aethylester, das Säurechlorid, das Toluidid und das Ca-salz dieser Säure dargestellt.
9. p-Methyl-β Methylzimtsäure und Ester.
10. p-Methyl-β Methylhydrozimtsäure, Ester und Ca-salz.
11. Es wurde wahrscheinlich gemacht, dass « Ozonsäure » und « Curcumasäure » identisch sind.

Vita.

Ich, *Stephan Gadient*, von Mastrils (Kt, Graubünden) wurde am 8. November 1889 als Sohn des Nikolas Gadient und der Magdalena geb. Danuser in Mastrils geboren. Ich besuchte die Primarschule in Mastrils und nachher die Lehranstalt in Schiers. Nach Absolvierung des dortigen Seminars bestand ich in Glarus und Chur das Primarlehrerexamen und nach 5 Semestern an der Lehramtsschule des Universität Bern das Mittellehrerexamen. Hierauf wurde ich an die Kreissekundarschule in Zizers gewählt, die ich 5 Jahre leitete.

Im Wintersemester 1917 begann ich meine Studien an der Universität Basel, öfters unterbrochen durch Militärdienst. Im Juni 1919 bestand ich das anorganische und physikalisch-chemische, im Juni 1920 das organische Vorexamen.

Dann begann ich auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Rupe diese Arbeit, die ich im Wintersemester 1921/22 beendigte.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten:

F. Fichter, H. Rupe, A. L. Bernoulli, P. Ruggli, C. Schmidt, H. Preiswerk, A. Hagenbach, H. Veillon und H. Zickendraht.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen diesen Herren meinen wärmsten Dank auszusprechen, insbesondere Herrn Prof. H. Rupe für die Anregungen und Ratschläge bei Ausführung der vorliegenden Arbeit.